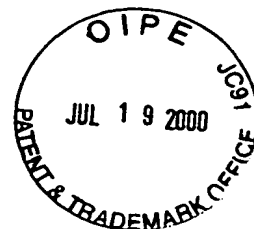


日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 5 月 2 0 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 1 3 9 7 6 6 号

出 願 人

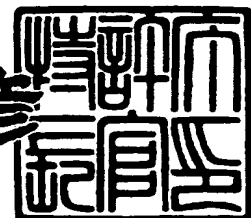
Applicant (s):

三菱マテリアル株式会社

2 0 0 0 年 6 月 2 3 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 4 8 9 1 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 P9MB038B

【提出日】 平成11年 5月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01J 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社 総合研究所内

【氏名】 桜井 英章

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社 総合研究所内

【氏名】 黒光 祥郎

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社 総合研究所内

【氏名】 山下 行也

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085372

【弁理士】

【氏名又は名称】 須田 正義

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003285

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 F P D 用保護膜の製造方法及びその F P D 用保護膜並びにこれを用いた F P D

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板(13)の表面にアルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物からなる保護膜(14)を形成する工程と、

前記保護膜(14)をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより前記保護膜(14)の表面にフッ化物層(15)を形成する工程と、

前記基板(13)を用いて F P D (10)を組立てた後に前記フッ化物層(15)を除去する工程と

を含む F P D 用保護膜の製造方法。

【請求項 2】 フッ化物層(15)が MO_XF_Y (但し、Mはアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq X < 2$ 、 $0 < Y \leq 4$ である。)である請求項 1 記載の F P D 用保護膜の製造方法。

【請求項 3】 フッ化物層(15)がガス状フッ素化剤と、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物との反応により得られる請求項 1 又は 2 記載の F P D 用保護膜の製造方法。

【請求項 4】 ガス状フッ素化剤がフッ素ガス、フッ化水素ガス、 BF_3 、 SbF_5 又は SF_4 のいずれかである請求項 3 記載の F P D 用保護膜の製造方法。

【請求項 5】 フッ化物層(15)の厚さが $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$ である請求項 1 ないし 4 いずれか記載の F P D 用保護膜の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 いずれかの方法により製造された F P D 用保護膜。

【請求項 7】 請求項 6 記載の保護膜を用いた F P D。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、P D P (plasma display panel : プラズマディスプレイパネル) , P A L C (plasma addressed liquid crystal display) 等の F P D (flat panel display) 用保護膜を製造する方法, その F P D 用保護膜及びこれを用いた F P D に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

P D P の保護膜は放電空間に露出しているため、放電特性に最も重要な役割を担う。そのため、従来より保護膜として、2 次電子放出能が高く、耐スパッタ性、光透過性及び絶縁性に優れた M g O 膜が使用されている。

しかし、この M g O 膜は P D P の製造工程途中で大気中に曝されると、容易に C O₂ や H₂O と反応して変質することから、パネル封着後、真空加熱下での長時間の脱ガス排気処理が必要である。この排気処理工程は最もタクトタイムが長く、かつ技術的に多くの課題を残している。

そこで、M g O の変質を防止するために、M g O 保護膜表面を他の透湿性の少ない材料でコーティングすることが提案されている (特開平 1 0 - 1 4 9 7 6 7 号、W.T.Lee et al ; " LaF₃ coated MgO protecting layer in AC-Plasma Display Panels" , IDW '99, p.72-75) 。

【0 0 0 3】

上記特開平 1 0 - 1 4 9 7 6 7 号公報には、保護膜を形成した後に、この保護膜上に透湿性の低い一時保護膜を形成し、更に P D P を組立てた後に、P D P 内部にプラズマを発生させて上記一時保護膜を除去する P D P の製造方法が提案されている。

この方法により製造された P D P では、保護膜の表面が一時保護膜により保護されるので、保護膜の表面に変質層が形成されない。この結果、放電特性の良好な保護膜を得ることができるとともに、保護膜の変質層の熱分解処理が不要にな

る。

一方、W.T.Leeらの上記文献では、MgO保護膜上に透湿性の低い LaF_3 をコーティングすることで、MgO保護膜の変質を抑えるとともに、より高い2次電子放出特性と、より低い放電特性とを実現できることが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記従来の特開平10-149767号公報及び上記W.T.leeらの文献に記載されたPDPの製造方法では、一時保護膜を形成する際に、この一時保護膜を保護膜と整合させることが難しく、このため一時保護膜にクラックが発生したり或いは一時保護膜が剥離する場合があります、一時保護膜による保護膜の変質防止効果が不十分であった。

一方、一時保護膜の変質防止効果を十分に得るために、一時保護膜を保護膜に厚く積層すると、上記公報に記載された発明では、この一時保護膜の除去時に多量の不純物（一時保護膜の分解物）が生成する問題点があった。

更に、上記文献では、MgO保護膜上に5～90nmの LaF_3 を積層しており、このような2層膜構造では、上層膜の LaF_3 がPDP使用時のスパッタにより除去される場合がある。このため、放電電圧が変化し、十分な寿命が得られ難いという問題点があった。

【0005】

本発明の第1の目的は、FPD製造工程における保護膜の表面が炭酸塩、水酸化物に変質するのを防止することができる、FPD用保護膜の製造方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、フッ化物層の保護膜との整合性を良好にすることにより、FPD製造工程におけるフッ化物層へのクラックの発生及びフッ化物層の剥離を防止することができ、フッ化物層による保護膜の変質防止効果を向上することができる、FPD用保護膜の製造方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、FPD組立て後にフッ化物層を除去することにより、放電特性を向上することができる、FPD用保護膜及びこれを用いたFPDを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 に係る発明は、図 1 に示すように、基板 1 3 の表面にアルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物からなる保護膜 1 4 を形成する工程と、保護膜 1 4 をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより保護膜 1 4 の表面にフッ化物層 1 5 を形成する工程と、上記基板 1 3 を用いて F P D 1 0 を組立てた後にフッ化物層 1 5 を除去する工程とを含む F P D 用保護膜の製造方法である。

この請求項 1 に記載された F P D 用保護膜の製造方法では、保護膜 1 4 とガス状フッ素化剤との直接反応により保護膜 1 4 表面にフッ化物層 1 5 が形成され、保護膜 1 4 の表面がフッ化物層 1 5 により被覆される。このため、F P D 1 0 の製造過程において保護膜 1 4 が大気中に長時間曝されても、保護膜 1 4 が大気中の CO_2 ガスや水蒸気と殆ど反応しない。この結果、保護膜 1 4 が F P D 1 0 の機能を損なうおそれのあるアルカリ土類金属酸化物等の炭酸塩や水酸化物に変質することは殆どない。一方、フッ化物層 1 5 の保護膜 1 4 との整合性は良好であるため、フッ化物層 1 5 へのクラックの発生やフッ化物層 1 5 の剥離を防止することができ、保護膜 1 5 の変質保護効果を向上することができる。

【0007】

またフッ化物層は MO_xF_y (但し、M はアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq x < 2$, $0 < y \leq 4$ である。) であることが好ましく、フッ化物層をガス状フッ素化剤と、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物との反応により得ることが好ましい。

更にガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、 BF_3 、 SbF_5 又は SF_4 のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、フッ化物層の厚さを $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲内に設定することが好ましい。

【0008】

請求項 6 に係る発明は、図 1 に示すように、請求項 1 ないし 5 いずれかの方法により製造された F P D 用保護膜 1 4 である。

請求項 7 に係る発明は、図 1 (d) に示すように、請求項 6 記載の保護膜 1 4 を用いた F P D 1 0 である。

これらの請求項 6 又は 7 に記載された F P D 用保護膜では、F P D 1 0 の組立て後にフッ化物層 1 5 が除去されるので、F P D 1 0 の放電特性を向上することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

本発明の F P D としては P D P、P A L C 等が挙げられる。この実施の形態では P D P について説明する。

図 1 に示すように、A C 型の P D P 1 0 は背面ガラス基板 1 1 上に所定の間隔をあけて形成された隔壁 1 2 を介して前面ガラス基板 1 3 を被せることにより構成される。前面ガラス基板 1 3 の両面のうち背面ガラス基板 1 1 に対向する面には表示電極 1 6 及び透明誘電体層 1 7 を介して保護膜 1 4 が形成される。背面ガラス基板 1 1 と前面ガラス基板 1 3 と隔壁 1 2 とにより多数の放電セル 1 8 が区画形成され、背面ガラス基板 1 1 上には放電セル 1 8 内に位置しかつ上記表示電極 1 6 に対向するようにアドレス電極 1 9 が形成される。また放電セル 1 8 内には隔壁 1 2 の側面から背面ガラス基板 1 1 の上面にかけて蛍光体層 2 1 が形成される。更に放電セル 1 8 内には放電ガス（図示せず）が注入される。

【0010】

上記保護膜 1 4 はアルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物からなる。アルカリ土類金属酸化物としては、M g O、C a O、S r O 又は B a O が挙げられ、アルカリ土類金属複合酸化物としては、(C a · S r) O、(M g · S r) O 又は (S r · B a) O が挙げられる。また希土類金属酸化物としては、Y₂O₃、G d₂O₃、D y₂O₃、Y b₂O₃、N d₂O₃、H o₂O₃、E r₂O₃、L a₂O₃、

Sc_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 , Tm_2O_3 又は Lu_2O_3 が挙げられ、アルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物としては、 MRe_2O_4 (MはMg, Ca, Sr又はBaのアルカリ土類金属であり、ReはGd, Y又はLa等の希土類金属である。)や、アルカリ土類金属酸化物に数モル%の希土類金属化合物を添加したもの [$\text{MO}:\text{Re}_2\text{O}_3$ (具体例: $\text{MgO}:\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}:\text{Sc}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 等)] が挙げられる。

【0011】

また保護膜14の表面にはフッ化物層15を形成し、このフッ化物層15が形成された保護膜14を用いてPDPを組立てた後に、上記フッ化物層15が除去されるように構成される。このフッ化物層15は MO_xF_y (但し、Mはアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq x < 2$, $0 < y \leq 4$ である。)である。アルカリ土類金属としては、Mg, Ca, Sr又はBaが挙げられ、アルカリ土類金属の複合金属としては、(Ca・Sr), (Mg・Sr)又は(Sr・Ba)が挙げられる。また希土類金属としては、Y, Gd, Dy, Yb, Nd, Ho, Er, La, Sc, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Tm又はLuが挙げられ、アルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属としては、MRe (MはMg, Ca, Sr又はBaのアルカリ土類金属であり、ReはGd, Y又はLa等の希土類金属である。)や、アルカリ土類金属に数モル%の希土類金属を添加したもの [M:Re (具体的にはMg:La, Mg:Sc, Mg:Y等)] が挙げられる。

【0012】

上記フッ化物層の具体例としては、 MF_2 層, $\text{MO}_{0.5}\text{F}$ 層, $\text{MO}_{0.25}\text{F}_{1.5}$ 層, MF_4 層, MOF_2 層, MF_3 層, MOF 層, $\text{MF}_{2.66}$ 層又は $\text{MOF}_{0.66}$ 層が挙げられる。またフッ化物層15は保護膜14を形成するMgOとガス状フッ素化剤との反応によって得ることができ、ガス状フッ素化剤としては反応性の高さや汎用性の観点からフッ素ガス、フッ化水素ガス、 BF_3 、 SbF_5 又は SF_4 のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。またフッ化物層15の厚さはアルカリ土類金属酸化物等の CO_2 ガスや水蒸気との反応阻止向上と、アルカリ土類金属酸化物等とガス状フッ素化剤との反応時間とのバラ

ンスにより決定され、好ましくは $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲内、更に好ましくは $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲内に形成される。フッ化物層15の厚さを $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲内に限定したのは、 1000 nm を越えるとアルカリ土類金属酸化物等とガス状フッ素化剤との反応時間が長くなって作業性が悪くなるためである。

【0013】

このように構成されたPDPの保護膜の製造方法を説明する。

〔1〕蒸着法による保護膜の形成

先ず図1(a)に示すように、前面ガラス基板13の表面に表示電極16となるAgやAu等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板13の表面に透明誘電体層17となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板13の表面全体に塗布し乾燥する。上記前面ガラス基板13を大気中で $100 \sim 200^\circ\text{C}$ に $10 \sim 60$ 分間保持して乾燥した後に、大気中で $500 \sim 600^\circ\text{C}$ に $10 \sim 60$ 分間保持して焼成する。

【0014】

次いで純度が99.5%以上のアルカリ土類金属酸化物等（例えばMgO）の焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法等の蒸着法により上記ガラス基板13の透明誘電体層17表面を覆うように蒸着して保護膜14を形成する（図1(a)）。この保護膜14の成膜条件は、加速電圧が $5 \sim 30 \text{ kV}$ 、蒸着圧力が $0.1 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、蒸着距離が $100 \sim 1000 \text{ mm}$ の範囲内にあることが好ましい。次にこの前面ガラス基板13をガス状フッ素化剤雰囲気中（温度 $10 \sim 100^\circ\text{C}$ ）に $0.1 \sim 120$ 分間保持して保護膜14の表面を改質し、保護膜14の表面にフッ化物層15を形成する（図1(b)）。上記ガス状フッ素化剤の圧力は好ましくは $1 \sim 760 \text{ Torr}$ 、更に好ましくは $10 \sim 300 \text{ Torr}$ の範囲内に設定される。ガス状フッ素化剤の圧力を $1 \sim 760 \text{ Torr}$ の範囲内に限定したのは反応進行度、即ちフッ化物層の厚さの制御を容易にするためである。

【0015】

上記ガラス基板13をPDP10に組込み（図1(c)）、このPDP10の

各セル 1 8 に除去用放電ガスを封入した後に、表示電極 1 6 間に所定の電圧を印加して面放電を開始させ、この放電によるエッチングにより上記フッ化物層 1 5 を除去する（図 1（d））。更に上記除去用放電ガスを各放電セル 1 8 から排出した後に、表示用放電ガスを各放電セル 1 8 に封入する。なお、上記フッ化物層 1 5 の除去は、除去用放電ガスとして CF_4 、 SF_6 等のフッ素を含むガスを用いてプラズマエッチングにより行うことが好ましい。また、上記フッ化物層 1 5 の除去処理後には、隔壁と保護膜との間に隔壁上面と略同一面積のフッ化物層 1 5 の一部が残る場合がある（図 1（d））。

【0016】

〔2〕スパッタリング法による保護膜の形成

先ず上記〔1〕と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度が 99.5% 以上の 5 インチサイズの MgO ターゲットを用いてスパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うように保護膜を形成する。この保護膜の成膜条件は、高周波出力が 1 kW、スパッタ圧力が 0.50～3.0 Pa、アルゴンガスに対する酸素濃度が 5～50%、基板温度が 20～300℃の範囲内であることが好ましい。

次に上記〔1〕と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成し、更にこのガラス基板を PDP に組込んだ後に、上記フッ化物層を除去する。

【0017】

〔3〕スクリーン印刷法による保護膜の形成

予め気相法や液中合成法等により平均粒径が 50～2000 Å のアルカリ土類金属酸化物等（例えば、 MgO ）の粉末を作製しておく。先ず前面ガラス基板の表面に表示電極となる Ag や Au 等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板の表面に透明誘電体層となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板の表面全体に塗布し乾燥する。次いで保護膜となる上記粉末、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合してペーストを調製し、このペーストをスクリーン印刷法により上記透明誘電体層の表面全体に塗布し乾燥する。

【 0 0 1 8 】

上記バインダとしては有機酸マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、マグネシウムアセチルアセトネート、エチルセルロース、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としては α -テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テレピン油等が用いられる。また上記粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は0～10重量%、10～100重量%及び0～30重量%に設定されることが好ましい。

次に上記前面ガラス基板を大気中で100～200℃に10～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600℃に10～60分間保持して焼成する。更に上記【1】と同様に前面ガラス基板をガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成し、このガラス基板をPDPに組込んだ後に、上記フッ化物層を除去する。

【 0 0 1 9 】

〔 4 〕 スピンコート法による保護膜の形成

上記【3】と同様に、前面ガラス基板の表面に電極用ペースト及び誘電体層用ペーストを塗布し乾燥・焼成した後に、保護膜となるアルカリ土類金属酸化物等（例えばMgO）の粉末、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合して分散液を調製し、この分散液をスピンコート法により上記透明誘電体層の表面全体に成膜し乾燥する。上記バインダとしてはマグネシウムアルコキシド、有機酸マグネシウム、マグネシウムアセチルアセトネート、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としてはアルコール、セロソルブ等が用いられる。また上記MgO粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は0～40重量%、0.1～10重量%及び55～99.9重量%に設定されることが好ましい。この前面ガラス基板を大気中で40～100℃に5～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600℃に10～60分間保持して焼成し、更に上記【1】と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成し、このガラス基板をPDPに組込んだ後に、上記フッ化物層を除去する。

【 0 0 2 0 】

このように製造されたPDPの保護膜では、保護膜14の表面がフッ化物層1

5により被覆されるため、PDP10の製造過程において保護膜14が大気中に長時間曝されても、保護膜14が大気中の CO_2 ガスや水蒸気と殆ど反応しない。この結果、保護膜14がPDP10の機能を損なうおそれのあるアルカリ土類金属酸化物等の炭酸塩や水酸化物に変質することは殆どないので、保護膜14の耐環境性を向上できる。

また保護膜14とガス状フッ素化剤との直接反応によりフッ化物層15が形成されるため、フッ化物層15の保護膜14との整合性は良好である。この結果、フッ化物層15へのクラックの発生やフッ化物層15の剥離を防止することができ、保護膜15の変質保護効果を向上することができる。

更に上記方法により製造された前面ガラス基板13をPDP10に組込んだ後に、フッ化物層15が除去されるので、FPD10の放電特性を向上することができる。

なお、この実施の形態では、FPDとしてPDPを挙げたが、前面ガラス基板の表面に保護膜を形成するものであれば、PALC等でもよい。

【0021】

【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例1>

先ず図1に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（膜厚 $5\mu\text{m}$ ）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚 $20\mu\text{m}$ ）をスクリーン印刷法により形成した。次いでこのガラス基板13を大気中で 150°C に30分間保持して乾燥した後に、大気中で 550°C に30分間保持して焼成した。

次に純度が99.8%の MgO 焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法により上記ガラス基板13の透明誘電体層17表面を覆うように蒸着して MgO からなる保護膜14を形成した。この保護膜14の成膜条件は、加速電圧が15kV、蒸着圧力が $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 、蒸着距離が600mmであった。更にこのガラス基板13を圧力が152Torrの F_2 ガス雰囲気中（温度 25°C ）に10分間保持して保護膜14の表面を改質し、保護膜14の表面にフッ化物層15を形成した。この

ガラス基板 1 3 を実施例 1 とした。

【0 0 2 2】

<実施例 2>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7 6 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 2 5℃）に 1 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 とした。

<実施例 3>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 2 5℃）に 1 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 3 とした。

【0 0 2 3】

<実施例 4>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 2 5℃）に 1 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 とした。

<実施例 5>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 2 5℃）に 6 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 5 とした。

【0 0 2 4】

<実施例 6>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7 . 6 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 2 5℃）に 1 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 6 とした。

<実施例 7>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7. 6 Torr の F_2 ガスと分圧が 7 5 2 Torr の N_2 ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 2 5 $^{\circ}C$ ）に 1 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 7 とした。

【 0 0 2 5 】

<実施例 8>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7. 6 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 1 0 0 $^{\circ}C$ ）に 1 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 8 とした。

<実施例 9>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 Torr の HF ガス雰囲気中（温度 2 5 $^{\circ}C$ ）に 1 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 9 とした。

<実施例 1 0>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7. 6 Torr の HF ガスと分圧が 7 5 2 Torr の N_2 ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 2 5 $^{\circ}C$ ）に 1 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 1 0 とした。

【 0 0 2 6 】

<実施例 1 1>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7. 6 Torr の BF_3 ガス雰囲気中（温度 2 5 $^{\circ}C$ ）に 1 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 1 1 とした。

＜実施例 1 2＞

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7. 6 Torr の SbF_5 ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 1 2 とした。

＜実施例 1 3＞

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7. 6 Torr の SF_4 ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 1 3 とした。

【0027】

＜実施例 1 4＞

先ず実施例 1 と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度が 99. 99%（4N）の 5 インチサイズの MgO ターゲットを用いてスパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うように保護膜を形成する。この保護膜の成膜条件は、高周波出力が 1 kW、スパッタ圧力が 1. 33 Pa、アルゴンガスに対する酸素濃度が 10%、基板温度が 150℃であった。

次に上記実施例 1 と同様にガラス基板を F_2 ガス雰囲気中保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 1 4 とした。

＜実施例 1 5＞

実施例 1 4 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の HF ガス雰囲気中（温度 25℃）に 1 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 1 5 とした。

【0028】

＜実施例 1 6＞

先ず厚さ 3 mm の前面ガラス基板 13 の表面に Ag の表示電極 16（膜厚 5 μm ）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層（膜

厚 $20\ \mu\text{m}$) をスクリーン印刷法により形成した。次いで MgO 成分を含むバインダとして有機酸マグネシウム (日化産製、ナフテックスマグネシウム) を 79 重量%と、 MgO 成分を含まないバインダとしてエチルセルロースを 2 重量%と、溶媒として α -テルピネオールを 19 重量%を混合して MgO ペーストを調製し、この MgO ペーストを上記ガラス基板上にスクリーン印刷法により塗布して保護膜を形成した。

次に上記ガラス基板を大気中で 150°C に 30 分間保持して乾燥した後に、大気中で 550°C に 30 分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を圧力が 152 Torr の F_2 ガス雰囲気中 (温度 25°C) に 10 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 16 とした。

【0029】

<実施例 17>

実施例 16 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の HF ガス雰囲気中 (温度 25°C) に 1 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 17 とした。

<実施例 18>

気相法により作製した平均粒径が $100\ \text{\AA}$ の MgO 粉末 (宇部マテリアルズ製) を 5 重量%と、 MgO 成分のバインダとして有機酸マグネシウム (日化産製、ナフテックスマグネシウム) を 75 重量%及びエチルセルロースを 2 重量%と、溶媒として α -テルピネオールを 18 重量%を混合して粉末含有 MgO ペーストを調製した。この粉末含有 MgO ペーストを用いて実施例 16 と同様にガラス基板の表面に保護膜を形成し、更に保護膜の表面を改質して保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 18 とした。

【0030】

<実施例 19>

先ず厚さ 3 mm のガラス基板の表面に Ag の表示電極 16 (膜厚 $5\ \mu\text{m}$) をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層 (膜厚 $20\ \mu$

m) をスクリーン印刷法により形成した。次いでMgO成分を含むバインダとしてマグネシウムジエトキシドを1.25重量%と、溶媒としてメチルセロソルブを98.75重量%とを混合して均一なMgOコーティング液を調製し、このコーティング液を上記ガラス基板上にスピンコート法により塗布して保護膜を成膜した。

次に上記ガラス基板を大気中で60℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で580℃に10分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を圧力が152 TorrのF₂ガス雰囲気中(温度25℃)に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例19とした。

【0031】

<実施例20>

実施例19と同様にガラス基板の表面に保護膜をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が38 TorrのHFガス雰囲気中(温度25℃)に1分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例20とした。

<実施例21>

気相法により作製した平均粒径が100 ÅのMgO粉末(宇部マテリアルズ製)を5重量%と、MgO成分のバインダとしてマグネシウムジエトキシドを1.25重量%と、溶媒としてメチルセロソルブを93.75重量%を混合して均一な粉末含有MgOコーティング液を調製した。このコーティング液を用いて実施例19と同様にガラス基板の表面に保護膜を形成し、更に保護膜の表面を改質して保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例21とした。

【0032】

<実施例22>

実施例1と同様に純度が99.5%以上のCaOの焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法によりガラス基板の透明誘電体層表面を覆うように蒸着してCaOからなる保護膜を形成した。次にこのガラス基板を実施例9と同様にして圧力が38 TorrのHFガス雰囲気中(温度25℃)に1分間保持して保護膜の表面を改質し

、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 2 とした。

<実施例 2 3>

純度が 9 9 . 5 % 以上の SrO の焼結体ペレットを用いて SrO からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 3 とした。

<実施例 2 4>

純度が 9 9 . 5 % 以上の BaO の焼結体ペレットを用いて BaO からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 4 とした。

【0 0 3 3】

<実施例 2 5>

純度が 9 9 . 5 % 以上の $(\text{Ca} \cdot \text{Sr})\text{O}$ の焼結体ペレットを用いて $(\text{Ca} \cdot \text{Sr})\text{O}$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 5 とした。

<実施例 2 6>

純度が 9 9 . 5 % 以上の $(\text{Mg} \cdot \text{Sr})\text{O}$ の焼結体ペレットを用いて $(\text{Mg} \cdot \text{Sr})\text{O}$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 6 とした。

<実施例 2 7>

純度が 9 9 . 5 % 以上の $(\text{Sr} \cdot \text{Ba})\text{O}$ の焼結体ペレットを用いて $(\text{Sr} \cdot \text{Ba})\text{O}$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 7 とした。

【0 0 3 4】

<実施例 2 8>

純度が 9 9 . 5 % 以上の Y_2O_3 の焼結体ペレットを用いて Y_2O_3 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、こ

の保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 8 とした。

<実施例 2 9>

純度が 9 9 . 5 % 以上の Gd_2O_3 の焼結体ペレットを用いて Gd_2O_3 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 9 とした。

<実施例 3 0>

純度が 9 9 . 5 % 以上の Dy_2O_3 の焼結体ペレットを用いて Dy_2O_3 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 3 0 とした。

【 0 0 3 5 】

<実施例 3 1>

純度が 9 9 . 5 % 以上の CeO_2 の焼結体ペレットを用いて CeO_2 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 3 1 とした。

<実施例 3 2>

純度が 9 9 . 5 % 以上の La_2O_3 の焼結体ペレットを用いて La_2O_3 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 3 2 とした。

<実施例 3 3>

純度が 9 9 . 5 % 以上の Yb_2O_3 の焼結体ペレットを用いて Yb_2O_3 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 3 3 とした。

【 0 0 3 6 】

<実施例 3 4>

純度が 99.5% 以上の $MgGd_2O_4$ の焼結体ペレットを用いて $MgGd_2O_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 22 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 34 とした。

<実施例 35>

純度が 99.5% 以上の MgY_2O_4 の焼結体ペレットを用いて MgY_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 22 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 35 とした。

<実施例 36>

純度が 99.5% 以上の $MgL a_2O_4$ の焼結体ペレットを用いて $MgL a_2O_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 22 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 36 とした。

【0037】

<実施例 37>

純度が 99.5% 以上の $CaGd_2O_4$ の焼結体ペレットを用いて $CaGd_2O_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 22 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 37 とした。

<実施例 38>

純度が 99.5% 以上の CaY_2O_4 の焼結体ペレットを用いて CaY_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 22 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 38 とした。

<実施例 39>

純度が 99.5% 以上の $CaLa_2O_4$ の焼結体ペレットを用いて $CaLa_2O_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 22 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例

39とした。

【0038】

<実施例40>

純度が99.5%以上の SrGd_2O_4 の焼結体ペレットを用いて SrGd_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例22と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例40とした。

<実施例41>

純度が99.5%以上の SrY_2O_4 の焼結体ペレットを用いて SrY_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例22と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例41とした。

<実施例42>

純度が99.5%以上の SrLa_2O_4 の焼結体ペレットを用いて SrLa_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例22と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例42とした。

【0039】

<実施例43>

純度が99.5%以上の BaGd_2O_4 の焼結体ペレットを用いて BaGd_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例22と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例43とした。

<実施例44>

純度が99.5%以上の BaY_2O_4 の焼結体ペレットを用いて BaY_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例22と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例44とした。

<実施例45>

純度が 99.5% 以上の BaLa_2O_4 の焼結体ペレットを用いて BaLa_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 22 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 45 とした。

【0040】

<実施例 46>

純度が 99.5% 以上の $\text{MgO} : \text{LaB}_6$ の焼結体ペレットを用いて $\text{MgO} : \text{LaB}_6$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 22 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 46 とした。

<実施例 47>

純度が 99.5% 以上の $\text{MgO} : \text{La}_2\text{O}_3$ の焼結体ペレットを用いて $\text{MgO} : \text{La}_2\text{O}_3$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 22 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 47 とした。

【0041】

<実施例 48>

純度が 99.5% 以上の $\text{MgO} : \text{Sc}_2\text{O}_3$ の焼結体ペレットを用いて $\text{MgO} : \text{Sc}_2\text{O}_3$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 22 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 48 とした。

<実施例 49>

純度が 99.5% 以上の $\text{MgO} : \text{Y}_2\text{O}_3$ の焼結体ペレットを用いて $\text{MgO} : \text{Y}_2\text{O}_3$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 22 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 49 とした。

【0042】

<比較例 1>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成し

たが、この保護膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 1 とした。

<比較例 2>

実施例 1 4 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスパッタリング法により形成したが、この保護膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 2 とした。

<比較例 3>

実施例 1 6 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成したが、この保護膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 3 とした。

【0 0 4 3】

<比較例 4>

実施例 1 8 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成したが、この保護膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 4 とした。

<比較例 5>

実施例 1 9 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスピコート法により形成し乾燥・焼成したが、この保護膜の表面を改質しなかった。このガラス基板を比較例 5 とした。

<比較例 6>

実施例 2 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスピコート法により形成し乾燥・焼成したが、この保護膜の表面を改質しなかった。このガラス基板を比較例 6 とした。

【0 0 4 4】

<比較例 7>

実施例 1 と同様に純度が 9 9 . 5 % 以上の C a O の焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法によりガラス基板の透明誘電体層表面を覆うように蒸着して C a O からなる保護膜を形成したが、この保護膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 7 とした。

<比較例 8>

純度が 99.5% 以上の SrO の焼結体ペレットを用いて SrO からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 8 とした。

<比較例 9>

純度が 99.5% 以上の BaO の焼結体ペレットを用いて BaO からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 9 とした。

【0045】

<比較例 10>

純度が 99.5% 以上の $(\text{Ca} \cdot \text{Sr})\text{O}$ の焼結体ペレットを用いて $(\text{Ca} \cdot \text{Sr})\text{O}$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 10 とした。

<比較例 11>

純度が 99.5% 以上の $(\text{Mg} \cdot \text{Sr})\text{O}$ の焼結体ペレットを用いて $(\text{Mg} \cdot \text{Sr})\text{O}$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 11 とした。

<比較例 12>

純度が 99.5% 以上の $(\text{Sr} \cdot \text{Ba})\text{O}$ の焼結体ペレットを用いて $(\text{Sr} \cdot \text{Ba})\text{O}$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 12 とした。

【0046】

<比較例 13>

純度が 99.5% 以上の Y_2O_3 の焼結体ペレットを用いて Y_2O_3 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 13 とした。

<比較例 14>

純度が 99.5% 以上の Gd_2O_3 の焼結体ペレットを用いて Gd_2O_3 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 14 とした。

<比較例 1 5>

純度が 99.5%以上の Dy_2O_3 の焼結体ペレットを用いて Dy_2O_3 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 1 5 とした。

【0047】

<比較例 1 6>

純度が 99.5%以上の CeO_2 の焼結体ペレットを用いて CeO_2 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 1 6 とした。

<比較例 1 7>

純度が 99.5%以上の La_2O_3 の焼結体ペレットを用いて La_2O_3 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 1 7 とした。

<比較例 1 8>

純度が 99.5%以上の Yb_2O_3 の焼結体ペレットを用いて Yb_2O_3 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 1 8 とした。

【0048】

<比較例 1 9>

純度が 99.5%以上の $MgGd_2O_4$ の焼結体ペレットを用いて $MgGd_2O_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 1 9 とした。

<比較例 2 0>

純度が 99.5%以上の MgY_2O_4 の焼結体ペレットを用いて MgY_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 2 0 とした。

<比較例 2 1>

純度が 99.5%以上の $MgL a_2O_4$ の焼結体ペレットを用いて $MgL a_2O_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作

製した。このガラス基板を比較例 2 1 とした。

【0 0 4 9】

<比較例 2 2>

純度が 9 9 . 5 % 以上の CaGd_2O_4 の焼結体ペレットを用いて CaGd_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 2 2 とした。

<比較例 2 3>

純度が 9 9 . 5 % 以上の CaY_2O_4 の焼結体ペレットを用いて CaY_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 2 3 とした。

<比較例 2 4>

純度が 9 9 . 5 % 以上の CaLa_2O_4 の焼結体ペレットを用いて CaLa_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 2 4 とした。

【0 0 5 0】

<比較例 2 5>

純度が 9 9 . 5 % 以上の SrGd_2O_4 の焼結体ペレットを用いて SrGd_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 2 5 とした。

<比較例 2 6>

純度が 9 9 . 5 % 以上の SrY_2O_4 の焼結体ペレットを用いて SrY_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 2 6 とした。

<比較例 2 7>

純度が 9 9 . 5 % 以上の SrLa_2O_4 の焼結体ペレットを用いて SrLa_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 2 7 とした。

【0 0 5 1】

<比較例 2 8>

純度が 99.5% 以上の BaGd_2O_4 の焼結体ペレットを用いて BaGd_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 28 とした。

< 比較例 29 >

純度が 99.5% 以上の BaY_2O_4 の焼結体ペレットを用いて BaY_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 29 とした。

< 比較例 30 >

純度が 99.5% 以上の BaLa_2O_4 の焼結体ペレットを用いて BaLa_2O_4 からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 30 とした。

【 0 0 5 2 】

< 比較例 31 >

純度が 99.5% 以上の $\text{MgO} : \text{LaB}_6$ の焼結体ペレットを用いて $\text{MgO} : \text{LaB}_6$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 31 とした。

< 比較例 32 >

純度が 99.5% 以上の $\text{MgO} : \text{La}_2\text{O}_3$ の焼結体ペレットを用いて $\text{MgO} : \text{La}_2\text{O}_3$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 32 とした。

【 0 0 5 3 】

< 比較例 33 >

純度が 99.5% 以上の $\text{MgO} : \text{Sc}_2\text{O}_3$ の焼結体ペレットを用いて $\text{MgO} : \text{Sc}_2\text{O}_3$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 33 とした。

< 比較例 34 >

純度が 99.5% 以上の $\text{MgO} : \text{Y}_2\text{O}_3$ の焼結体ペレットを用いて $\text{MgO} : \text{Y}_2\text{O}_3$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 34 とした。

【 0 0 5 4 】

＜比較試験及び評価＞

実施例 1 ～ 4 9 の前面ガラス基板上の保護膜表面に形成されたフッ化物層の厚さを X 線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また実施例 1 ～ 4 9 及び比較例 1 ～ 3 4 の保護膜の耐環境性は MgO が炭酸塩 ($MgCO_3$) に変化する困難性で評価した。具体的には、炭酸塩層は温度が $40^{\circ}C$ で湿度が 90 % の大気中に 2 週間放置した後に、X 線光電子分光法により保護膜の深さ方向の元素分析を行い、炭酸マグネシウム ($MgCO_3$) に由来するカーボンの確認される深さで評価した。この深さが浅い、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、保護膜が耐環境性に優れていることになる。

【 0 0 5 5 】

更に実施例 1 ～ 4 9 及び比較例 1 ～ 3 4 の保護膜の放電開始電圧 (V_f) は次のようにして測定した。

実施例 1 ～ 4 9 においては、先ず前面ガラス基板を PDP に組み込み、この PDP の各放電セルに除去用放電ガス (CF_4 を含むガス) を封入した後に、表示電極間で面放電を開始させ、この放電により上記フッ化物層をエッチングして除去した。次に除去用放電ガスを除去した後に、表示用放電ガスとして 400 Torr の $He - 2\% Xe$ 混合ガスをパネル内に満たし、この状態で表示電極間に 10 kHz の交流電圧を印加して放電開始電圧を測定した。

比較例 1 ～ 3 4 においては、先ず前面ガラス基板を PDP に組み込み、この PDP の各放電セルに表示用放電ガスとして 400 Torr の $He - 2\% Xe$ 混合ガスをパネル内に満たし、この状態で表示電極間に 10 kHz の交流電圧を印加して放電開始電圧を測定した。

これらの測定結果を表 1 ～ 表 5 に示した。

【0056】

【表 1】

	保護膜(MgO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カースの種類及び分圧(Torr)						
			カース	分圧	カース	分圧			
実施例 1	25	10	F ₂	152	—	—	24	1	156
実施例 2	25	10	F ₂	76	—	—	16	1	154
実施例 3	25	1	F ₂	38	—	—	10	3	160
実施例 4	25	10	F ₂	38	—	—	15	1	152
実施例 5	25	60	F ₂	38	—	—	30	1	156
実施例 6	25	10	F ₂	7.6	—	—	5	7	166
実施例 7	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	6	10	165
実施例 8	100	10	F ₂	7.6	—	—	22	1	152
実施例 9	25	1	HF	38	—	—	5	12	166
実施例 10	25	10	HF	7.6	N ₂	752	2	15	168
実施例 11	25	10	BF ₃	7.6	—	—	4	10	163
実施例 12	25	10	SbF ₅	7.6	—	—	5	7	159
実施例 13	25	10	SF ₄	7.6	—	—	2	11	165
実施例 14	25	10	F ₂	152	—	—	10	1	151
実施例 15	25	1	HF	38	—	—	2	7	156
実施例 16	25	10	F ₂	152	—	—	36	2	170
実施例 17	25	1	HF	38	—	—	6	15	178
実施例 18	25	10	F ₂	152	—	—	420	5	171
実施例 19	25	10	F ₂	152	—	—	42	2	173
実施例 20	25	1	HF	38	—	—	6	18	180
実施例 21	25	10	F ₂	152	—	—	510	7	178

【 0 0 5 7 】

【表 2】

	焼結体 ペレット の種類	保護膜表面の改質条件				フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 Vf (V)
		温度 (℃)	時間 (分)	カスの 種類	分圧 (Torr)		炭酸塩の 厚さ (nm)	
実施例22	CaO	25	1	HF	38	10	8	170
実施例23	SrO					16	1	156
実施例24	BaO					15	1	161
実施例25	(Ca・Sr)O					12	2	151
実施例26	(Mg・Sr)O					10	2	150
実施例27	(Sr・Ba)O					16	1	154
実施例28	Y ₂ O ₃					8	2	190
実施例29	Gd ₂ O ₃					6	1	183
実施例30	Dy ₂ O ₃					5	2	180
実施例31	CeO ₂					10	2	183
実施例32	La ₂ O ₃					7	4	171
実施例33	Yb ₂ O ₃					7	3	173
実施例34	MgGd ₂ O ₄					7	3	180
実施例35	MgY ₂ O ₄					8	3	173

【0058】

【表3】

	焼結体 ペレット の種類	保護膜表面の改質条件				フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 Vf (V)
		温度 (℃)	時間 (分)	ガス の種類	分圧 (Torr)			
実施例36	MgLa ₂ O ₄	25	1	HF	38	6	2	170
実施例37	CaGd ₂ O ₄					5	1	183
実施例38	CaY ₂ O ₄					7	1	177
実施例39	CaLa ₂ O ₄					9	2	177
実施例40	SrGd ₂ O ₄					10	4	164
実施例41	SrY ₂ O ₄					10	4	163
実施例42	SrLa ₂ O ₄					12	3	170
実施例43	BaGd ₂ O ₄					15	3	171
実施例44	BaY ₂ O ₄					18	1	175
実施例45	BaLa ₂ O ₄					16	1	171
実施例46	MgO:LaB ₆					10	2	155
実施例47	MgO:La ₂ O ₃					8	4	156
実施例48	MgO:Sc ₂ O ₃					12	5	153
実施例49	MgO:Y ₂ O ₃					12	2	153

【 0 0 5 9 】

【表 4】

	焼結体 ペレット の種類	保護膜表面の改質条件				フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 V _f (V)
		温度 (℃)	時間 (分)	カ・ス の種類	分圧 (Torr)		炭酸塩の 厚さ (nm)	
比較例 1	MgO	—	—	—	—	未処理	17	172
比較例 2	MgO						10	165
比較例 3	MgO						22	196
比較例 4	MgO						510	201
比較例 5	MgO						30	195
比較例 6	MgO						560	200
比較例 7	CaO						20	180
比較例 8	SrO						22	185
比較例 9	BaO						28	186
比較例 10	(Ca・Sr)O						25	179
比較例 11	(Mg・Sr)O						22	176
比較例 12	(Sr・Ba)O						25	191
比較例 13	Y ₂ O ₃						18	213
比較例 14	Gd ₂ O ₃						20	206
比較例 15	Dy ₂ O ₃						25	200
比較例 16	CeO ₂						16	198
比較例 17	La ₂ O ₃						19	190

【0060】

【表 5】

	焼結体 ペレット の種類	保護膜表面の改質条件				フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 V _f (V)
		温度 (℃)	時間 (分)	カ ⁺ ス の種類	分圧 (Torr)		炭酸塩の 厚さ (nm)	
比較例18	Yb ₂ O ₃						26	208
比較例19	MgGd ₂ O ₄						16	212
比較例20	MgY ₂ O ₄						18	190
比較例21	MgLa ₂ O ₄						26	185
比較例22	CaGd ₂ O ₄						14	187
比較例23	CaY ₂ O ₄						16	189
比較例24	CaLa ₂ O ₄						20	192
比較例25	SrGd ₂ O ₄						22	192
比較例26	SrY ₂ O ₄	—	—	—	—	未処理	27	185
比較例27	SrLa ₂ O ₄						18	195
比較例28	BaGd ₂ O ₄						16	202
比較例29	BaY ₂ O ₄						14	201
比較例30	BaLa ₂ O ₄						24	206
比較例31	MgO:LaB ₆						18	188
比較例32	MgO:La ₂ O ₃						14	180
比較例33	MgO:Sc ₂ O ₃						16	182
比較例34	MgO:Y ₂ O ₃						16	186

【0061】

表 1～表 5 から明らかなように、比較例 1～3，5 及び 7～34 では炭酸塩（MgCO₃）が 10～30 nm と比較的厚く保護膜表面に形成され、MgO 粉末を含んだ比較例 4 及び 6 では炭酸塩（MgCO₃）がほぼ保護膜全体に形成されたのに対し、実施例 1～49 では、1～18 nm と薄くなった。また保護膜の表面に形成されたフッ化物層の厚さが厚いほど、炭酸塩の厚さが薄くなることが判った。

また放電開始電圧は比較例 1 及び 2 では 172 及び 165 V であったのに対し、比較例 1 及び 2 に対応する実施例 1～15 では 151～168 V と若干低くなり、比較例 3～6 では 195～201 V であったのに対し、比較例 3～6 に対応する実施例 16～21 では 170～180 V と低くなり、更に比較例 7～34 では 176～213 V であったのに対し、比較例 7～34 に対応する実施例 22～49 では 150～190 V と低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDP の性能が向上したことが判った。

【0062】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、基板の表面にアルカリ土類金属酸化物等からなる保護膜を形成し、この保護膜をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより保護膜の表面にフッ化物層を形成し、更に上記基板を用いて FPD を組立てた後にフッ化物層を除去したので、FPD の製造過程において保護膜が大気中に長時間曝されても、保護膜が大気中の CO_2 ガスや水蒸気と殆ど反応しない。この結果、保護膜が FPD の機能を損なうおそれのあるアルカリ土類金属酸化物等の炭酸塩や水酸化物に変質することが殆どないので、保護膜の耐環境性を向上できる。一方、フッ化物層の保護膜との整合性は良好であるため、フッ化物層へのクラックの発生やフッ化物層の剥離を防止することができ、保護膜の変質保護効果を向上することができる。

【0063】

またフッ化物層が MO_xF_y (但し、M はアルカリ土類金属等であり、 $0 \leq x < 2$, $0 < y \leq 4$ である。) であったり、フッ化物層をガス状フッ素化剤と、アルカリ土類金属酸化物等との反応にて得たり、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、 BF_3 、 SbF_5 又は SF_4 等を用いたり、或いはフッ化物層の厚さを 0.1～1000 nm の範囲内に設定すれば、上記効果を更に顕著に奏することができる。

更に上記方法により製造された保護膜及び FPD では、この FPD の組立て後にフッ化物層が除去されるので、FPD の放電特性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

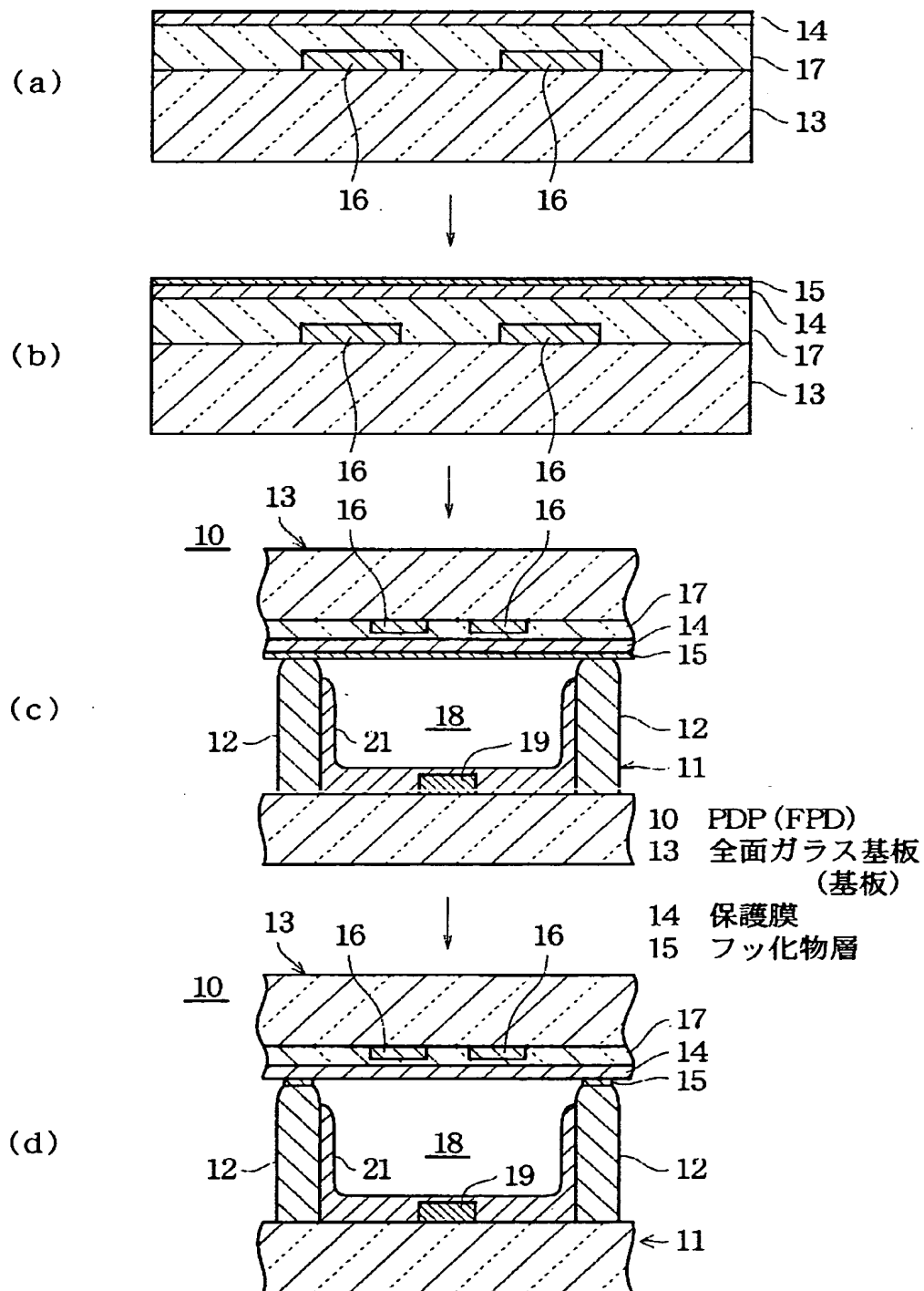
本発明実施形態の保護膜を用いた P D P の製造手順を示す工程図。

【符号の説明】

- 1 0 P D P (F P D)
- 1 3 前面ガラス基板 (基板)
- 1 4 保護膜
- 1 5 フッ化物層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 F P D 製造工程における保護膜の表面が炭酸塩、水酸化物に変質するのを防止することができる。

【解決手段】 先ず基板 1 3 の表面にアルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物からなる保護膜 1 4 を形成し、この保護膜 1 4 をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより保護膜 1 4 の表面にフッ化物層 1 5 を形成する。次に上記基板 1 3 を用いて F P D 1 0 を組立て、その後フッ化物層 1 5 を除去する。上記フッ化物層 1 5 は MO_XF_Y (但し、M はアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq X < 2$, $0 < Y \leq 4$ である。) であることが好ましい。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
氏 名 三菱マテリアル株式会社